

学校编码: 10384

学 号: 20520111151647

分类号____密级____

UDC____

厦 门 大 学

理学硕士学位论文

响应性高分子/Au 杂化微凝胶的合成 及催化性能研究

Synthesis and Catalytic Properties of Responsive
Polymer/Au Hybrid Microgels

肖传富

指导教师姓名: 吴伟泰 教授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2014 年 月

论文答辩时间: 2014 年 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2014 年 月

Synthesis and Catalytic Properties of Responsive Polymer/Au Hybrid Microgels

By

Chuan-Fu Xiao

Supervised By

Prof. Wei-Tai Wu

Department of Chemistry

Xiamen University

May, 2014

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

中文摘要.....	I
-----------	---

英文摘要.....	III
-----------	-----

第一章 绪论.....	1
-------------	---

1.1 纳米材料简介.....	1
1.1.1 纳米材料的基本概念.....	1
1.1.2 纳米材料的基本效应.....	2
1.1.3 纳米材料的应用简介.....	3
1.2 贵金属纳米材料简介.....	5
1.2.1 贵金属纳米材料的基本概念.....	5
1.2.2 贵金属纳米材料的合成.....	5
1.2.3 贵金属纳米材料的性能研究.....	9
1.3 高分子凝胶简介.....	19
1.3.1 高分子凝胶.....	19
1.3.2 刺激响应性高分子凝胶.....	23
1.3.3 微凝胶和刺激响应性微凝胶.....	26
1.4 响应性高分子/贵金属杂化微凝胶的研究进展	29
1.4.1 响应性高分子/贵金属杂化微凝胶在输送领域的应用	29
1.4.2 响应性高分子/贵金属杂化微凝胶在传感检测领域的应用	30
1.4.3 响应性高分子/贵金属杂化微凝胶在催化领域的应用进展	31
1.5 本论文的目的和设想.....	41
参考文献.....	42

第二章 pH 响应性 Au@PVP 杂化微凝胶的合成及催化性能研究	50
---	----

2.1 引言.....	50
-------------	----

2.2 实验部分.....	51
2.2.1 主要试剂.....	51
2.2.2 实验步骤.....	51
2.2.3 仪器表征.....	52
2.3 结果讨论.....	53
2.3.1 Au@PVP 杂化微凝胶.....	53
2.3.2 Au@PVP 杂化微凝胶的 pH 响应性.....	58
2.3.3 Au@PVP 杂化微凝胶的催化性能.....	59
2.4 本章小结.....	63
参考文献.....	64

第三章 温度响应性不对称 Au@p(NIPAM-MAA)杂化微凝胶的合成及催化性能研究..... 66

3.1 引言.....	66
3.2 实验部分.....	68
3.2.1 主要试剂.....	68
3.2.2 实验步骤.....	68
3.2.3 仪器表征.....	69
3.3 结果讨论.....	70
3.3.1 Au 纳米颗粒的合成.....	70
3.3.2 Au@p(NIPAM-MAA)杂化微凝胶的合成.....	70
3.3.3 Au@p(NIPAM-MAA)杂化微凝胶的温度响应性.....	74
3.3.4 Au@p(NIPAM-MAA)杂化微凝胶的催化性能.....	75
3.3.5 G-Au@p(NIPAM-MAA)杂化微凝胶的合成及催化性能.....	80
3.4 本章小结.....	86
参考文献.....	87

第四章 双功能 Au@p(NIPAM-Am)杂化微凝胶的合成及催化性能研究..... 89

4.1 引言.....	89
4.2 实验部分.....	91
4.2.1 主要试剂	91
4.2.2 实验步骤	91
4.2.3 仪器表征	92
4.3 结果讨论.....	94
4.3.1 Au@p(NIPAM-Am)杂化微凝胶的合成.....	94
4.3.2 Au@p(NIPAM-Am)杂化微凝胶的温度和 pH 响应性体积相变.....	96
4.3.3 Au@p(NIPAM-Am)杂化微凝胶的 pH 响应性 LSPR	97
4.3.4 Au@p(NIPAM-Am)杂化微凝胶调控催化反应活性.....	99
4.3.5 Au@p(NIPAM-Am)杂化微凝胶无标记原位 LSPR 监测反应过程	102
4.4 本章小结.....	107
参考文献.....	108
全文总结.....	110
在学期间已正式发表的论文.....	112
致 谢.....	113

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English.....	III
 Chapter 1 Introduction	 1
1.1 Nanomaterials	1
1.1.1 Basic Concept of Nanomaterials.....	1
1.1.2 Basic Effects of Nanomaterials.....	2
1.1.3 Applications of Nanomaterials.....	3
1.2 Noble Metal Nanomaterials	5
1.2.1 Basic Concept of Noble Metal Nanomaterials.....	5
1.2.2 Synthesis of Noble Metal Nanomaterials	5
1.2.3 Properties of Noble Metal Nanomaterials.....	9
1.3 Hydrogels.....	19
1.3.1 Basic Concept of Hydrogels	19
1.3.2 Stimuli-Responsive Hydrogels	23
1.3.3 Microgels and Stimuli-Responsive Microgels.....	26
1.4 Research Progress of Responsive Polymer/Noble Metals Hybrid Microgels	29
1.4.1 Application of Responsive Polymer/Noble Metals Hybrid Microgels in Delivery Areas	29
1.4.2 Application of Responsive Polymer/Noble Metals Hybrid Microgels in Sensing.....	30
1.4.3 Application of Responsive Polymer/Noble Metals Hybrid Microgels in Catalysis.....	31
1.5 The Objectives and Plan of This Thesis	41
References.....	42

Chapter 2 Synthesis and Catalytic Properties of pH

Responsive Au@PVP Hybrid Microgels 50

2.1 Introduction.....	50
2.2 Experiments	51
2.2.1 Reagents.....	51
2.2.2 Experimental Procedure.....	51
2.2.3 Characterization	52
2.3 Results and Discussion	53
2.3.1 Synthesis of Au@PVP Hybrid Microgels.....	53
2.3.2 pH Responsive of Au@PVP Hybrid Microgels.....	58
2.3.3 Catalytic Properties of Au@PVP Hybrid Microgels	59
2.4 Summary	63
References.....	64

Chapter 3 Synthesis and Catalytic Properties of Thermo-

Responsive Asymmetric Au@p(NIPAM-MAA) Hybrid Microgels

..... 66

3.1 Introduction.....	66
3.2 Experiments	68
3.2.1 Reagents.....	68
3.2.2 Experimental Procedure.....	68
3.2.3 Characterization	69
3.3 Results and Discussion	70
3.3.1 Synthesis of Au Nanoparticles	70
3.3.2 Synthesis of Au@p(NIPAM-MAA) Hybrid Microgels	70
3.3.3 Thermo-Responsive of Au@p(NIPAM-MAA) Hybrid Microgels	74
3.3.4 Catalytic Properties of Au@p(NIPAM-MAA) Hybrid Microgels.....	75
3.3.5 Synthesis and Catalytic Properties of G-Au@p(NIPAM-MAA) Hybrid	

Microgels	80
3.4 Summary	86
References.....	87
 Chapter 4 Synthesis and Catalytic Properties of Dual-Functional	
Au@p(NIPAM-Am) Hybrid Microgels	89
4.1 Introduction.....	89
4.2 Experiments	91
4.2.1 Reagents.....	91
4.2.2 Experimental Procedure	91
4.2.3 Characterization.....	92
4.3 Results and Discussion	94
4.3.1 Synthesis of Au@p(NIPAM-Am) Hybrid Microgels	94
4.3.2 Thermo- and pH Responsive Volume Phase Transition of Au@p(NIPAM-Am) Hybrid Microgels.....	96
4.3.3 pH-Responsive LSPR of Au@p(NIPAM-Am) Hybrid Microgels.....	97
4.3.4 Catalytic Properties of Au@p(NIPAM-Am) Hybrid Microgels	99
4.3.5 Label-Free in situ LSPR Monitoring of the Chemical Reaction.....	102
4.4 Summary	107
References.....	108
 Summary of the Thesis.....	110
 Publications during M.S. Study	112
 Acknowledgements.....	113

摘 要

贵金属纳米颗粒具有优异的催化性能,已经应用于催化许多重要的化学反应。然而,贵金属纳米颗粒的高催化活性表面和超小尺寸会造成其在催化反应时产生结构不稳、易于团聚和难于分离的问题。高分子微凝胶是同时具有液体和固体性质的三维交联高分子网络。网络结构的高度多孔性能为包裹的贵金属纳米颗粒提供准均相的周围环境,使反应的分子可以较为自由地进出;同时,其柔韧、交联的高分子网络还可以保护并隔离贵金属纳米颗粒,防止其在催化反应时遗漏或团聚。更具吸引力的是,具有温度、pH 和盐等环境刺激响应性功能的微凝胶能够使复合催化体系变得智能化,可以实现对催化反应过程的调控。因此,响应性杂化微凝胶体系融合了贵金属纳米颗粒与智能高分子两种材料的性能。然而需要指出的是,目前如何实现这种智能杂化体系的简便合成、高稳定性、高活性以及多功能化等仍是非常有挑战性的课题。

本文以贵金属 Au 纳米颗粒为催化模板,通过设计高分子微凝胶的结构,发展了三种新型响应性高分子/Au 杂化微凝胶催化体系,主要研究内容和结论如下:

(1) 一锅法合成了一种 pH 响应性 Au@聚乙烯吡咯烷酮 (Au@PVP) 核壳式杂化微凝胶。对于此前报道的核壳式杂化微凝胶,在合成时都要用到强氧化性的引发剂及高温条件,这会一定程度上钝化甚至侵蚀贵金属纳米颗粒表面的高活性原子。在本工作中,我们在温和 (25 °C) 的条件下采用双氧水 (H_2O_2) 做引发剂,利用 PVP 高分子链在 Au 颗粒表面构建了 pH 响应性的半互穿凝胶网络壳层。与此同时,通过改变 H_2O_2 的加入量,可以在聚合过程中实现 Au 纳米颗粒的形貌调控,合成了含有多面体或树枝状 Au 核的核壳式杂化微凝胶。另外研究表明,高度多孔的半互穿凝胶网络壳层不仅赋予 Au 纳米颗粒良好的抗团聚功能,还可以实现对 Au 纳米颗粒催化活性的 pH 响应性调控。

(2) 通过水溶液中自由基沉淀聚合的方法合成了温度响应性不对称 Au-聚(N-异丙基丙烯酰胺-co-甲基丙烯酸) 杂化微凝胶 (记为 Au@p(NIPAM-MAA))。研究表明,这种不对称结构表现出很高的催化活性,并且在连续循环催化时可以保持很好的稳定性。Au@p(NIPAM-MAA) 杂化微凝胶的高催化活性跟其独特的非

对称结构有关：Au 纳米颗粒位于一侧，可以更快的进行物质交换；微凝胶颗粒位于另一侧，牢牢包裹着 Au 纳米颗粒，防止其遗漏或团聚。研究结果还表明，通过对 Au@p(NIPAM-MAA)杂化微凝胶中 Au 颗粒进行原位再生长，可在杂化微凝胶中获得具有特殊形貌的 Au 颗粒，从而进一步提高其催化活性。另外，上述杂化微凝胶均具备温度响应性调控催化反应过程的功能。

(3) 合成了一种双功能 Au@聚(N-异丙基丙烯酰胺-co-聚丙烯胺)核壳式杂化微凝胶(Au@p(NIPAM-Am))。温度和 pH 双响应性 Au@p(NIPAM-Am)杂化微凝胶不仅可以实现 Au 催化反应过程的温度响应性调控，还可以实现无标记原位表面等离子体共振(LSPR)监测反应过程的热力学和动力学。这与传统的光学手段只能反映反应体系的整体信息不同，无标记原位 LSPR 可以真实的反映催化表面的局域信息，从而有助于我们更深入地了解催化反应的机制。

关键词：响应性，微凝胶，催化，纳米颗粒，调控，杂化材料

Abstract

Noble metal nanoparticles (NPs) present excellent catalytic activities due to the quantum size effects and surface effects caused by their small size. However, the small size and highly catalytic surface also induce the noble metal NPs sintering, aggregation or hard to separation when they are used as catalysts. Polymer microgels are three dimensional cross-linked polymer networks that combine the properties of solids and fluids, which give rise to the fluid-like transport properties for the molecules significantly smaller than the gel pore size. Meanwhile, the flexible polymer chains containing rich functional groups can absorb and isolate the encapsulated NPs, protecting them from leaking out of the gel or aggregating into bulk metals. Especially, it's better to construct smart composite catalytic system by using environment stimuli-responsive polymers, which facilitates us to control the reaction process or realize other functions, such as separation of the nanocatalysts. However, designing the composite microgel systems with high catalytic activity, long-time stability, easy to separate and good regulated performance remains a challenging topic nowadays.

Herein, we demonstrate three new types of responsive Au@polymer catalytic systems through designing the structure of the microgels and the morphology of Au nanoparticles. Our accomplishments may be summarized as follows:

(1) Denoted as “One-pot synthesis of pH-responsive catalytic Au@PVP hybrid nanogels”. In this work, we prepare pH-responsive hybrid nanogels comprising a specific shape Au core and a highly porous semi-interpenetrated PVP gel at mild polymerized conditions without the use of harsh azo initiators, which may lead to passivation or even etching of the highly active surface atoms of noble metal NPs. This hybrid system possesses a highly catalytic irregular Au NP and a highly porous semi-interpenetrated nanogel demonstrating both a pH modulated catalytic activity and anti-aggregation abilities upon recycling.

(2) Denoted as “Controlled synthesis of thermo-sensitive asymmetric Au@p(NIPAM-MAA) hybrid colloids”. Inorganic-organic hybrid asymmetric colloids prepared with a soft, responsive p (NIPAM-MAA) polymer are demonstrated here, which is very different from previously reported hybrid colloids only fabricated with a rigid, morphology easily controlled polymer, such as PS or PAN. Janus colloids consist of a thinner p (NIPAM-MAA) shell on one side of the Au core and a thicker shell on the opposite side. While the thinner shell provides a shorter diffusion pathway for reactants to reach the Au core, the thicker shell endows the nanostructure with long-term stability against dissolution and aggregation. Moreover, this new type of responsive Janus particles presents unique thermo-modulated catalytic process.

(3) Denoted as “Responsive Au@polymer hybrid microgels for the simultaneous modulating and monitoring of Au-catalyzed chemical reaction”. Hybrid microgels are made of Au NPs covered with a temperature and pH dual-responsive copolymer gel shell of p(PNIPAM-Am). The introduction of smart polymer shell onto Au NPs can not only allow modulating the catalysis of the Au core but also allow label-free in situ localized surface plasmon resonance (LSPR) monitoring of the kinetics and thermodynamics of the catalyzed chemical reaction. Unlike conventional spectroscopic methods that only reflect the overall information occurred in the reaction system, the label free in situ LSPR monitoring gives local information occurred on the catalytic surface and therefore has the potential to advance our understanding of the catalyzed chemical reaction.

Keywords : resoponisve, microgels, nanomaterials, catalysis, regulate, hybrid materials

第一章 绪 论

纳米材料简介

1.1.1 纳米材料的基本概念

纳米材料指三维空间中至少有一个维度在 1-100 nm 范围内或由它们作为基本单元构成的材料。纳米结构的特殊性使其具有许多独特的性质，因此纳米材料成为材料科学领域最热门的研究课题。科学家们把纳米材料誉为“21 世纪最有前途的材料”。

20 世纪 90 年代之前，纳米材料的研究处在起步阶段，主要是实验室合成各种形貌组成的纳米颗粒、研究其表征方法、探索纳米材料的特殊性能等。1990 年在美国召开了第一届纳米科技技术会议，正式宣布纳米材料科学为材料科学的一个新分支。随后，纳米材料的研究获得快速发展，从简单的合成发展到特定形貌的控制合成，从单一材料发展到复合材料，并且纳米材料各个方面的性质也被深入研究。目前，纳米材料的研究已经涉及物理、生物、化学、材料、环保和机械等各个学科和领域。

纳米材料有多种分类方法，如按照维数可以分为零维纳米材料（纳米粒子、原子团簇等）、一维纳米材料（纳米线、纳米管、纳米带和纳米棒等）和二维纳米材料（纳米薄膜等）；按照功能性质不同，又可以分为贵金属纳米材料、磁性纳米材料、半导体纳米材料、碳纳米材料以及高分子纳米材料等。

纳米材料的制备方法主要有化学方法和物理方法两种：¹ 化学方法主要有水热法、溶胶-凝胶法、微乳液法、溶剂热法、沉淀法、化学还原法、热分解法、模板法、电解法、气相沉积、 γ -射线辐照法、紫外光照射法和微波法等；物理方法主要有蒸发冷凝法、原子沉积法和机械球磨法等。不同的制备方法可以方便我们合成多种多样性能优异的纳米材料，同时也大大促进了纳米材料在不同学科与领域的应用。当然，同一种纳米材料有时候也可以用不同的方法来制备，如贵金

属纳米颗粒的合成就可以用化学还原法、水热法、电解法和紫外光照射法等。

1.1.2 纳米材料的基本效应^{1,2}

(1) 小尺寸效应

当粒子的尺寸与传导电子的德布罗意波以及超导态的相干长度相当或更小时, 周期性的边界条件将被破坏, 颗粒表面原子密度减小, 导致磁性、光吸收、热阻、化学活性及熔点等都较宏观粒子发生了很大变化, 这就是纳米粒子的小尺寸效应, 又称体积效应。例如, 宏观贵金属 Au 的熔点超过 1000 °C, 但是小于 10 纳米的 Au 颗粒熔点可降至 400 °C 以下。

(2) 表面效应

表面效应指纳米粒子表面原子数与总原子数的比值随着粒径变小而大幅度增大后所引起的性质上的变化。例如, 直径 20 nm 的粒子表面原子约占到 20%, 而当尺寸降低到 2 nm 时, 其表面原子可达 80%。随着粒径的减小, 纳米粒子的表面积和表面能都迅速增加。由于表面原子周围缺少相邻的原子, 存在许多悬空键, 具有不饱和性质, 倾向于和其他原子结合而稳定下来, 因而在化学反应中表面出很高的活性。表面效应可以解释为什么颗粒越小催化活性越高及纳米颗粒不稳定的问题。

(3) 量子尺寸效应

量子尺寸效应指当粒子尺寸下降到某一数值时, 电子能级由连续变为分立能级或者能隙变宽的现象。20 世纪 60 年代, Kubo 采用电子模型求得金属纳米晶粒的能级间距 δ 为:

$$\delta=4E_F/3N \quad (1)$$

其中 E_F 为费米势能, N 为粒子中的总电子数。我们知道宏观物质包含无限个原子 (即导电电子数 $N \rightarrow \infty$), 由上式可知能级间距 $\delta \rightarrow 0$, 即对尺寸较大的粒子能级间距几乎为零; 而纳米粒子因为尺寸很小, 所包含的原子数很少, N 值有限, 所以 δ 有一定数值, 即能级间距发生分裂。量子尺寸效应会导致纳米粒子的光、热及电等性质与宏观状态时有很大不同, 同时处于分立量子化能级中电子的波动性赋予纳米粒子一系列新的特殊性质, 如优异的催化反应活性、强氧化性和强还原性等。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”. Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库